

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181153

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

B 6 0 C 1/00

B 6 0 C 1/00

A

C 0 8 K 3/24

C 0 8 K 3/24

3/36

3/36

5/10

5/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-355412

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 駒月 正人

兵庫県高砂市曾根町2506-1 202号

(72) 発明者 國澤 鉄也

兵庫県明石市魚住町清水41-1 魚住寮N-613号

(72) 発明者 津森 勇

兵庫県南塚口町2丁目21-21 南塚口パークヒルズ303号

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 電気抵抗が低く、さらにバランスよく低転がり抵抗性、耐摩耗性、および良好なウェット性能を有するシリカ配合トレッド用ゴム組成物をうること。

【解決手段】 ジェン系ゴム100重量部に対して、シリカ40~90重量部およびアジピン酸のジエステル5~40重量部を配合してなるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジェン系ゴム100重量部に対して、シリカ40～90重量部およびアジピン酸ジエステル5～40重量部を配合してなるトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 アジピン酸ジエステル100重量部に対して1～5重量部の金属塩を配合してなる請求項1記載のトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タイヤのトレッドに用いるためのゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、車の低燃費化に対する社会的要求の高まりから、転がり抵抗を低減させた低燃費タイヤの開発において、トレッド用ゴム組成物のヒステリシスを低下させることが一般的に行なわれている。そして、ヒステリシスを低下させる方法としては、トレッド用ゴム組成物のカーボンブラック配合量を減らし、充填材としてシリカを用いるのが効果的であることが知られている。

【0003】しかし、カーボンブラックの配合量が少ないほどトレッド用ゴム組成物の電気抵抗が高くなることから、かかるトレッド用ゴム組成物を用いてえられるタイヤの電気抵抗も高くなり、静電気が車やタイヤに蓄積し、ラジオノイズやガソリン給油時のスパーク（発火）などを引き起こすという問題がある。したがって、カーボンブラックの配合量が少ないシリカ配合ゴム組成物に関しては、その電気抵抗を以下に低減させるかが重要である。

【0004】そこで本発明者らは、シリカを配合してなるゴム組成物に、特定のアジピン酸ジエステルを配合したばあい、電気抵抗を効果的に低減させうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】なお、たとえば特開昭60-223840号、特開昭61-667333号、特開昭63-43937号、特開平1-242644号および特開平7-292154号各公報には、ゴム組成物に、可塑剤としてアジピン酸エステルを配合する技術が記載されているが、充填材としてはカーボンブラックしか用いていないことから、電気抵抗を低減させるという課題は見出せず、電気抵抗を低減させるためにアジピン酸ジエステルを用いることについては開示も示唆もない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明の目的は、電気抵抗の低いシリカ配合トレッド用ゴム組成物をうることにある。さらに、本発明の目的は、バランスよく低転がり抵抗性、耐摩耗性、および良好なウェット性能を有するシリカ配合トレッド用ゴム組成物をうることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジェン系ゴム100重量部に対して、シリカ40～90重量部およびアジピン酸ジエステル5～40重量部を配合してなるトレッド用ゴム組成物に関する。

【0008】このばあい、さらにアジピン酸ジエステル100重量部に対して1～5重量部の金属塩を配合してなるのが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において用いるジェン系ゴムとしては、従来からタイヤの分野において用いられているものであれば特に制限はないが、たとえば天然ゴム（NR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、イソプレングム（IR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、イソブレンブタジエンゴム（IBR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレングム（CR）などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせ用いることができる。なかでも、一般的にタイヤに用いられる汎用ゴムという点から、NR、BR、SBR、IRを用いるのが好ましい。

【0010】つぎに、本発明において用いるシリカとしては、従来からタイヤの分野において用いられているものであれば特に制限はないが、たとえばゴムへの補強効果およびゴム加工性という点からBET比表面積が150～250m²/gであり、DBP吸油量が190～280ml/100gであるものが好ましい。

【0011】かかるシリカについて市販されているものとしては、たとえば日本シリカ（株）製のNIPSILVN3、NIPSILAQ、ローヌブーラン（社）製のZ1165MP、Z165Gr、デグッサのウルトラシールVN3などがあげられる。

【0012】本発明におけるシリカの配合量としては、前記ジェン系ゴム100重量部に対して40～90重量部であればよいが、ウェット性能を確保するという点から、60～90重量部であるのが好ましい。

【0013】つぎに、本発明においては、アジピン酸ジエステルを配合することによって、えられるトレッド用ゴム組成物の電気抵抗を低減させる。これは、エステル結合部分の酸素原子に自由電子が存在することから、えられるタイヤトレッドゴム組成物の電気抵抗が低減するものと考えられる。

【0014】かかるアジピン酸ジエステルとしては、たとえば式（1）： $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ （式中、mは10～20の整数）で示されるアジピン酸（ポリエチレングリコール）ジエステル（アジピン酸とポリエチレングリコールとの反応生成物）、式（2）： $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ （式中、nは1、2または4）で示されるアジピン酸（ジエチレングリコールモノアルキ

ルエーテル) ジエステル (アジピン酸とエーテルとの反応生成物) などがあげられるが、導電性が高いという点から、式 (1) で示される化合物を用いるのが好ましい。

【0015】アジピン酸ジエステルの配合量としては、前記ジエン系ゴム100重量部に対して5~40重量部であればよいが、電気抵抗と耐摩耗性のバランスという点から、15~30重量部であるのが好ましい。

【0016】また、本発明において用いるアジピン酸ジエステルは、たとえばポリエチレングリコールとアジピン酸とから常法により製造することができる。

【0017】さらに本発明においては、金属塩、特に金属の過塩素酸塩を配合するのが好ましい。これは、えられるトレッド用ゴム組成物において、金属イオンがアジピン酸ジエステル分子中の酸素原子とネットワークを形成し、イオン電導することでえられるトレッド用ゴム組成物の電気抵抗を低減しうるからである。

【0018】かかる金属塩としては、本発明のゴム組成物中に金属イオンを提供しうるものであればよく、たとえば LiClO_4 、 KClO_4 、 NaClO_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ などの過塩素酸塩などがあげられ、特にリチウム塩が好ましい。そのなかでも、爆発の危険性がなく安全性があり、かつえられるトレッドの耐摩耗性を向上させるという点から、 LiClO_4 を用いるのが好ましい。

【0019】金属塩の配合量としては、前記アジピン酸ジエステル100重量部に対して1~5重量部であればよいが、導電性が高いという点から、3~5重量部であるのが好ましい。

【0020】また本発明においては、さらにシランカップリング剤を配合するのが好ましい。これは、シランカップリング剤を配合すると、シランカップリング剤を介して前記アジピン酸ジエステルとジエン系ゴムとが化学的に結合し、さらに転がり抵抗を低減させかつウェット性能を向上させることができ、硬さの温度依存性が小さくなるからである。

【0021】かかるシランカップリング剤としては、従来からタイヤの分野において用いられているものであれば特に制限はなく、たとえばビニルトリメトキシシラ

ン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0022】シランカップリング剤の配合量としては、転がり抵抗を低減させかつウェット性能を向上させるために必要最小限の量であればよく、当業者であれば適宜選択することができる。

【0023】なお、本発明のゴム組成物には、前記成分のほかに、たとえばタルク、クレー、カーボンブラックなどの充填剤、パラフィン系、アロマ系、ナフテン系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂などの粘着付与剤、イオウ、過酸化合物などの加硫剤、加硫促進剤、ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫助剤、老化防止剤などを、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて適宜配合することができる。

【0024】つぎに、本発明のトレッド用ゴム組成物を製造する方法について説明する。

【0025】本発明のトレッド用ゴム組成物は、常法で前記成分を一度に混練してうることができるが、シリカ表面にアジピン酸ジエステルを添着させるという点から、アジピン酸ジエステルとシリカとをあらかじめ混練し、アジピン酸ジエステルをシリカ表面に物理的または化学的に担持させてからほかの成分と混練するのが好ましい。

【0026】また、金属塩を配合するばあいは、イオン電導のネットワークを形成させるという点から、あらかじめアジピン酸ジエステルと混練して用いるのが好ましい。

【0027】以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらだけに制限されるものではない。

【0028】

【実施例】まず、実施例において用いた各成分を表1にまとめて示す。

【0029】

【表1】

表 1

| 用いた成分 | | 配合量 (重量部) |
|----------------|--|--------------|
| 天然ゴム | | 50 |
| ジエン系ゴム | 住友化学工業(株)製のSBR1500 (スチレンブタジエンゴム) | 50 |
| シリカ | デグッサ社製のウルトラシルVN3 | 75 |
| アジピン酸 ジエステル | A 三建化工(株)製のUS-600(アジピン酸(ポリ エチレングリコールジエステル)、 $m=14$) | 変量 |
| | B 三建化工(株)製のUS-70(アジピン酸(ジエチレン グリコールモノアルキルエーテル)ジエステル、 $n=4$) | |
| リチウム塩 | 過塩素酸リチウム(LiClO_4) | 変量 |
| シランカップ リング剤 | デグッサ社製のSi69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフェン) | 6 |
| カーボンブラック | 昭和キャボット(株)製のN330 | 15 |
| プロセスオイル | 出光興産(株)製のダイアナプロセスPS32 | 20 |
| ワックス | 大内新興化学工業(株)製のサンノックワックス | 2 |
| 老化防止剤 | フレキシス社製のサントフレックス13 ($(N-1,3-ジメチルブチル)-N'-$ フェニル-p-フェニレンジアミン) | 2 |
| ステアリン酸 | 日本油脂(株)製の桐 | 2 |
| 亜鉛華 | 三井金属工業(株)製の酸化亜鉛2号 | 2 |
| イオウ | (株)軽井沢精練所製のイオウ | 1.5 |
| 加硫促進剤 | A 大内新興化学工業(株)製のノクセラ-NS | 2 |
| | B 住友化学工業(株)のソクシノールD (ジフェニルグアニジン) | 1 |

【0030】実施例1～3

表1および表2に示す配合割合にしたがい、神戸製鋼(株)製の1.7リットルのバンバリーミキサーを用い、イオウおよび加硫促進剤を除くすべての成分を約150℃で4分間混練して混練物をえた。ついで、えられた混練物にイオウ1.5重量部および加硫促進剤3.0重量部を加え、二軸ローラーを用いて80℃で約4分間混練し、さらに170℃で10分間加硫することによって、加硫後の本発明のトレッド用ゴム組成物1～3をえた。

【0031】えられた加硫後のトレッド用ゴム組成物について以下の方法で試験を行なった。結果は表2に示す。

【0032】[試験方法]

①体積固有抵抗値($\log \delta V$): 加硫後のトレッド用ゴム組成物から15cm×15cm×2mmの寸法のサンプルを作製し、アドバンテスト社製のADVANTESTER8340Aの電気抵抗測定器を用いて印加電圧

1000V、温度25℃、湿度50%の条件で体積固有抵抗値を測定した。体積固有抵抗値は11未満であるのが好ましい。

【0033】②転がり抵抗: 神戸機械(株)製の試験機を用い、荷重345kg、内圧200kPa、速度80km/hで走行させて転がり抵抗を測定し、後述する比較例1のばあいを100として指数で転がり抵抗を評価した。指数が大きいほど転がり抵抗が低く好ましい。

【0034】③耐摩耗性: 加硫前のトレッド用ゴム組成物からなるトレッドをもつ175/70R13のサイズのタイヤを常法で作製し、当該タイヤを装着した自動車を用いて一般道路と高速道路を組み合わせで3万km走行したあとのトレッドの残溝の深さを測定して、後述する比較例1のばあいを100として指数で耐摩耗性を評価した。指数が大きいほど耐摩耗性に優れ好ましい。

【0035】④ウェット性能: 前記③の試験で用いた自動車で、低μのタイルが敷き詰められ、かつ水が散布されているテストコースにおいて円旋回し、スリップする

ときの最高速度を測定し、後述する比較例1のばあいを100として指数でウェット性能を評価した。指数が大きいほどウェット性能に優れ好ましい。

【0036】⑤タイヤの電気抵抗：前記③の試験で用いたタイヤについて、メグオーム計を用い、内圧200kPa、荷重2.94kN、印加電圧1000V、温度25℃、湿度50%の条件でリムの中央部とタイヤが接地している導体板のあいだの抵抗値を測定した。電気抵抗は9未満であるのが好ましい。

【0037】実施例4および5

表1および表2に示す配合割合にしたがい、アジピン酸ジエステルにリチウム塩をあらかじめ混合したほかは実施例1と同様にして加硫後の本発明のトレッド用ゴム組

成物4および5をえ、試験を行なった。結果を表2に示す。

【0038】実施例6

表1および表2に示す配合割合を用いて、あらかじめシリカとアジピン酸ジエステルを混合したほかは、実施例1と同様にして加硫後の本発明のトレッド用ゴム組成物6をえ、試験を行なった。結果を表2に示す。

【0039】比較例1～3

表2に示す配合割合にかえたほかは、実施例1と同様にして比較ゴム組成物1～3をえ、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

表 2

| | | | 実施例 | | | 比較例 | | 実施例 | | 比較例 3 | 実施例 6 | 実施例 | | |
|------|---|---|------|-----|-----|------|------|-----|-----|----------|----------|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 4 | 5 | | | 7 | 8 | 9 |
| 配合割合 | アジピン酸ジエステル (重量部) | A | 5 | 20 | 40 | — | 3 | 19 | 15 | 50 | 20 | — | — | — |
| | | B | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 19 | 5 | 20 |
| | リチウム塩 (重量部) | | — | — | — | — | — | 1 | 5 | — | — | 1 | 5 | — |
| 評価結果 | 体積固有抵抗値 $\log \delta V (\Omega \text{ cm})$ | | 10.4 | 9.8 | 8.6 | 13.9 | 12.1 | 9.4 | 8.8 | 8.5 | 9.6 | 9.2 | 8.6 | 9.5 |
| | タイヤの電気抵抗値 $\log \Omega (\Omega)$ | | 8.0 | 7.3 | 6.5 | | 9.4 | 7.0 | 6.7 | 6.4 | 7.2 | 7.0 | 6.6 | 7.4 |
| | 転がり抵抗 (指数) | | 105 | 114 | 121 | 100 | 101 | 114 | 114 | 122 | 114 | 113 | 113 | 113 |
| | 耐摩耗性 (指数) | | 98 | 95 | 92 | 100 | 100 | 97 | 99 | 85 | 95 | 95 | 98 | 94 |
| | ウェット性能 (指数) | | 101 | 105 | 109 | 100 | 100 | 105 | 105 | 110 | 106 | 104 | 104 | 104 |

【0041】実施例7および8

アジピン酸ジエステルの種類をかえたほかは、実施例4および5と同様にして加硫後の本発明のトレッド用ゴム組成物7および8をえ、試験を行なった。結果を表2に示す。

【0042】実施例9

アジピン酸ジエステルの種類をかえたほかは、実施例6と同様にして加硫後の本発明のトレッド用ゴム組成物9をえ、試験を行なった。結果を表2に示す。

【0043】実施例1と比較例1および2との評価結果より、アジピン酸ジエステルの配合量が5重量部未満で

あると電気抵抗が低減しないことがわかる。

【0044】また、実施例3と比較例3の評価結果より、アジピン酸ジエステルの配合量が40重量部を超えると耐摩耗性が低下することがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、電気抵抗の低いシリカ配合トレッド用ゴム組成物をうることができ、さらにバランスよく低転がり抵抗性、耐摩耗性、および良好なウェット性能を有するシリカ配合トレッド用ゴム組成物をうるができる。